



A  
#9

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06329888 A**(43) Date of publication of application: **29 . 11 . 94**

(51) Int. Cl.

**C08L 67/02**  
**C08L 67/02**  
**C08K 5/06**  
**C08K 5/10**  
**/(C08L 67/02 , C08L 71:02 , C08L**  
**67:04 , C08L 23:02 )**

(21) Application number: **05118542**(22) Date of filing: **20 . 05 . 93**(71) Applicant: **DU PONT TORAY CO LTD**

(72) Inventor: **TANAKA TOSHIHIRO**  
**MIYAKE TAKESHI**  
**MIYAUCHI MICHIO**

(54) **POLYESTER ELASTOMER COMPOSITION**

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition having small change in coefficient of friction, capable of retaining sliding property for a long time, excellent in surface appearance and mechanical physical properties and useful for moldings, etc., by melting and mixing a specific polyester block copolymer with a compound such as unmodified polyolefin at a specific ratio.

CONSTITUTION: The objective composition is obtained by melting and mixing (A) 100 pts.wt. of a polyester block copolymer composed mainly of (i) a high-melting crystalline polymer segment consisting essentially of crystalline aromatic polyester unit and (ii) a low-melting polymer segment consisting essentially of an aliphatic polyether unit or an aliphatic polyester unit with (B) 0.01-20 pts.wt. of one or more compounds selected from four compound groups consisting of compounds expressed by formula I, formula II and formula III [R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>6</sub> and R<sub>7</sub> are 1-6C alkylene; R<sub>2</sub> and R<sub>4</sub> are alkyl; R<sub>5</sub> is H, alkyl or HO-R<sub>7</sub>; R<sub>8</sub> is H, alkyl or R<sub>6</sub>-COOH; (x), (y) and (z) are 1-1000] and an unmodified polyolefin such as PE having 10000-500000 number-average molecular weight.



I



II



III

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-329888

(43) 公開日 平成6年(1994)11月29日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/02	L P A			
	L N Z			
C 0 8 K 5/06	K J U			
5/10	K J V			
// (C 0 8 L 67/02				

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-118542

(22) 出願日 平成5年(1993)5月20日

(71) 出願人 000219266

東レ・デュポン株式会社

東京都中央区日本橋本町1丁目5番6号

(72) 発明者 田中 利宏

愛知県名古屋市港区本星崎町字北3804-19

東レ・デュポン株式会社内

(72) 発明者 三宅 剛

愛知県名古屋市港区本星崎町字北3804-19

東レ・デュポン株式会社内

(72) 発明者 宮内 理治

愛知県名古屋市港区本星崎町字北3804-19

東レ・デュポン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小川 信一 (外2名)

(54) 【発明の名称】 ポリエステルエラストマ組成物

(57) 【要約】

【目的】 微小時間での摩擦係数の変動、摩擦係数の経時変化が低減された成形品を形成し得るポリエステルエラストマ組成物を製造する。

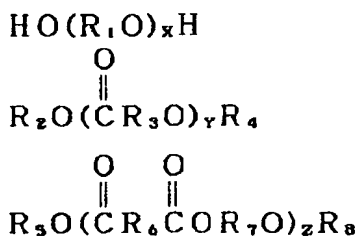
【構成】 (A) 主として結晶性芳香族ポリエステル単位からなる高融点結晶性重合体セグメント、(B) 主として脂肪族ポリエーテル単位および／または脂肪族ポリエステル単位からなる低融点重合体セグメント、を主たる構成成分とするポリエステルブロック共重合体に、

(B) と類似構造の化合物および／または特定の無変性ポリオレフィンを熔融混合することを特徴とするポリエステルエラストマ組成物。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 主として結晶性芳香族ポリエステル単位からなる高融点結晶性重合体セグメント、(B) 主として脂肪族ポリエーテル単位または脂肪族ポリエステル単位からなる低融点重合体セグメント、を主たる構成成分とするポリエステルブロック共重合体100重量%



(上記(I) (II) (III)式において、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_7$ は炭素数1~6のアルキレン基、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_4$ は水素またはアルキル基、 $\text{R}_6$ は水素、アルキル基または $\text{HO}-\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$ は水素、アルキル基または $\text{R}_6-\text{COOH}$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は1~1,000の整数を示す。)

【請求項2】 溶融混合される化合物が一般式(I)であらわされる化合物であり、その化合物がポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールである請求項1記載のポリエステルエラストマ組成物。

【請求項3】 溶融混合される化合物が一般式(II)であらわされる化合物であり、その化合物がポリカプロラクトンである請求項1記載のポリエステルエラストマ組成物。

【請求項4】 溶融混合される化合物が一般式(III)であらわされる化合物であり、その化合物がポリエチレンアジペートである請求項1記載のポリエステルエラストマ組成物。

【請求項5】 溶融混合される化合物が数平均分子量10,000以上、500,000以下のポリエチレンである請求項1記載のポリエステルエラストマ組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は摺動性が長期間持続し、表面外観が良好で、しかも機械的物性に優れた成形品を形成するポリエステルエラストマ組成物に関するものである。

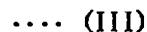
## 【0002】

【従来の技術】ポリブチレンテレフタレート単位のような結晶性芳香族ポリエステル単位をハードセグメントとし、ポリ(アルキレンオキシド)グリコールのような脂肪族ポリエーテル単位またはポリラクトンのような脂肪族ポリエステル単位をソフトセグメントとするポリエステルブロック共重合体は耐衝撃性、弾性回復性、柔軟性などの機械的性質や高温特性が優れポリエステルエラストマであるため、自動車部品および電気・電子部品、繊維、フィルムなどに用途を拡大している。

【0003】しかし、これらの用途において、例えば自

2

\*部に対し、下記一般式(I)、(II)、(III)で表される化合物および数平均分子量10,000以上、500,000以下の無変性ポリオレフィン(IV)の4つの化合物群から選ばれる少なくとも1種の化合物0.01~20重量部を溶融混合してなるポリエステルエラストマ組成物。



動車用途では、特にオートマチックトランスミッション用スライドカバー部品、電気・電子用途では、特に、ギア、カム、ローラなどの機械機構部品において、摺動性が重要となり、すなわち摺動時のスティックスリップによる成形品摺動時の作動感触不良、動作不良、きしみ音、さらに顕著な場合は成形品の変形が発生する事があった。

【0004】かかる摺動時の不良を低減するために、成形部品の形状を変更したり、成形品の摺動面に微細な凹凸を生じせしめる様な表面処理をしたり、潤滑剤を塗布したりする等の処置が必要であった。しかし、これらの技術では成形品の形状が制限されたり、特殊な加工や手間が必要であったりするうえ、必ずしも十分効果を得られないことがあり、その結果、一部エラストマーの使用が制限されることがあった。また、ポリエステルエラストマ自体に摺動性を付与する方法としては、摺動性改良剤を添加する方法が知られている。特に特開平3-139557号公報にはポリアルキレンオキシドモノアルキルエーテルを、また特開平3-229753号公報にはシリコーン樹脂を、また特開昭58-129046号公報には無機微粉末を摺動性改良剤として添加することが提案されている。

## 【0005】

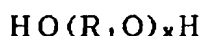
【発明が解決しようとする課題】これらの摺動性改良剤を添加する場合において、摩擦係数や摩擦係数の微小時間での変動すなわちスティックスリップの発生を成形後一定の時間低減することはできる。しかし、長期間使用した場合には徐々にこれらの摺動性が低下し、十分な効果を持続する事ができず、満足のいくものではない。

【0006】そこで、特開平3-139557号公報や特開平3-229753号公報における摺動性改良剤を添加する場合において、かかる摺動性を十分得るためにはポリ(アルキレンオキシド)モノアルキルエーテルまたはシリコーン樹脂を大量に添加する必要がありその結果、ポリエステルエラストマに対するポリ(アルキレンオキシド)モノアルキルエーテルまたはシリコーン樹脂の相溶性が悪いため、成形品表面の層状剥離やウエルド

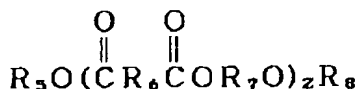
ラインの発生、さらにこれら添加物のブルーミングによる表面光沢不良を起こす。また、これらの摺動性改良剤では、摩擦係数の微小時間での変動を低減する効果は顕著ではない。また、特開昭58-129046号公報に開示されるタルク等の硬質微粉末を添加する方法では、耐衝撃性に代表されるポリエステルエラストマの機械的性質を損なうため満足し得るものではなかった。

【0007】本発明者らは、ポリエステルエラストマ成形品に対し、長期間使用時においても安定した摺動性を付与すべく鋭意検討した結果、ポリエステルエラストマ成形品の摩擦係数を下げるだけでなく、微小時間での摩擦係数変動を低減し、その経時変化を小さくし摺動性を長期間持続させ得る摺動性改良剤を見だし本発明に到達した。

【0010】



【0011】



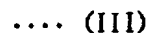
(上記 (I) (II) (III) 式において、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$  は炭素数 1～6 のアルキレン基、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_4$  は水素またはアルキル基、 $\text{R}_5$  は水素、アルキル基または  $\text{HO}-\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$  は水素、アルキル基または  $\text{R}_6-\text{COOH}$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  は 1～1,000 の整数を示す。) 本発明に用いられるポリエステルブロック共重合体の高融点結晶性重合体セグメント (A) は、(a) ジカルボン酸および/またはそのエステル形成性誘導体と、(b) ジオールから形成されるポリエステルであり、(a) ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、5-スルホイソフタル酸、アジピン酸が好ましく、(b) ジオールとしては、分子量 400 以下のジオール、例えば 1,4-ブタンジオール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、デカメチレングリコールなどの脂肪族ジオール、1,1-シクロヘキサジメタノール、1,4-ジシクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタノールなどの脂環式ジオール、キシリレングリコール、ビス(p-ヒドロキシ)ジフェニル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(2-ヒドロキシ)フェニル]スルホン、1,1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]シクロヘキサ

\*【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、

(A) 主として結晶性芳香族ポリエステル単位からなる高融点結晶性重合体セグメント、(B) 主として脂肪族ポリエーテル単位または脂肪族ポリエステル単位からなる低融点重合体セグメント、を主たる構成成分とするポリエステルブロック共重合体 100 重量部に対し、下記一般式 (I)、(II)、(III) で表される化合物および数平均分子量 10,000 以上、500,000 以下の無変性ポリオレフィン (IV) の 4 つの化合物群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物 0.01～20 重量部を熔融混合してなるポリエステルエラストマ組成物を提供するものである。

\*【0009】



ン、4,4'-ジヒドロキシ-p-ターフェニル、4,4'-ジヒドロキシ-p-クオターフェニルなどの芳香族ジオールが好ましく、これらのジカルボン酸またはその誘導体およびジオールは 2 種以上併用してもよい。

【0012】そして、最も好ましいセグメント (A) の例はテレフタル酸および/またはジメチルテレフタレートと 1,4-ブタンジオールから誘導されるポリブチレンテレフタレートである。本発明に用いられるポリエステルブロック共重合体の低融点重合体セグメント (B) は、脂肪族ポリエーテルまたは脂肪族ポリエステルであり、脂肪族ポリエーテルとしては、ポリ(エチレンオキシド)グリコール、ポリ(プロピレンオキシド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、ポリ(ヘキサメチレンオキシド)グリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、ポリ(プロピレンオキシド)グリコールのエチレンオキシド付加重合体、エチレンオキシドとテトラヒドロフランの共重合体などが挙げられる。また、脂肪族ポリエステルとしては、ポリ(ε-カプロラクトン)、ポリエナントラクトン、ポリカプロラクトン、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペートなどが挙げられる。これらの脂肪族ポリエーテルまたは脂肪族ポリエステルのなかでは、得られるポリエステルブロック共重合体の弾性特性から、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、ポリ(プロピレンオキシド)グリコールのエチレンオキシド付加物、ポリ(ε-カプロラクトン)、ポリブチレンアジペートなどが好ましい。

【0013】本発明に用いられるポリエステルブロック共重合体中の低融点重合体セグメント(B)の共重合量は、好ましくは、10~80重量%、更に好ましくは15~75重量%の範囲である。特に10重量%以下では柔軟性やゴム弾性が不足し、80重量%以上では、結晶性が低く成形性が悪くなる傾向がある。本発明で使用する前記一般式(I)、(II)、(III)で表される化合物において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ は炭素数1~6のアルキレン基を意味し、好ましい具体例としては炭素数4~6のテトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン基である。炭素数7以上のアルキレン基では、ポリエステルブロック共重合体との相溶性が悪く成形品が層状剥離状態または成形品表面のブルーミングが大きく好ましくない。

【0014】 $R_2$ 、 $R_4$ は水素またはアルキル基で、好ましくは水素または炭素数1~20のアルキル基であり、特に好ましい具体例としては水素、メチル基、エチル基が挙げられる。 $R_5$ は水素、アルキル基または $HO-R_7$ で、好ましくは水素、炭素数1~20のアルキル基または $HO-R_7$ であり、特に好ましい具体例としては水素、メチル基、エチル基、 $HO-R_7$ が挙げられる。

【0015】 $R_6$ は水素、アルキル基または $R_6-COOH$ で、好ましくは水素、炭素数1~20のアルキル基または $R_6-COOH$ であり、特に好ましい具体例としては水素、メチル基、エチル基、 $R_6-COOH$ が挙げられる。 $R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ のアルキル基の炭素数が21以上ではポリエステルブロック共重合体との相溶性が悪く、成形品が層状剥離状態または成形品表面のブルーミングが大きく好ましくない。

【0016】 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は1~1,000の整数を示し、1,000を越える場合は、ポリエステルブロック共重合体との相溶性が悪くなり、成形品が層状剥離状態となるため好ましくない。本発明で使用する無変性ポリオレフィン(IV)は数平均分子量10,000以上500,000以下であることが必要であり、数平均分子量が10,000未満のロウ状をなす無変性ポリオレフィンでは摩擦係数変動が大きく、かかる効果を得るには多量に添加する必要がある。数平均分子量が500,000を越えるとポリエステルエラストマの機械的性質および溶融時の流動性が損なわれるため使用できない。

【0017】無変性ポリオレフィンについてはポリオレフィンが酸、酸無水物等の官能基で変性されていないこと、および数平均分子量が10,000以上、500,000以下であること以外に特に制限はなく、ポリエチレン、プロピレン、エチレンプロピレン共重合体、さらにはエチレンプロピレンジエン共重合体等、不飽和基を含有してもよく、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチルペンテン等の $\alpha$ -オレフィンの共重合体やグラフト重合体、オレフィン系熱可塑性エラストマ等のブレンド物

も用いることができる。好ましくはポリエチレン、エチレンプロピレン共重合体である。

【0018】本発明で使用する(I)~(IV)の化合物の配合量はポリエステルブロック共重合体100重量部に対し、0.01~20重量部、好ましくは0.2~10重量部であり、更に好ましくは0.2~5重量部である。0.01重量部未満では微小時間での摩擦係数変動の低減が充分でなく、20重量部を越えるとポリエステルエラストマの機械的性質が損なわれるため好ましくない。

【0019】上記の(I)~(IV)の化合物をポリエステルブロック共重合体に添加する方法は特に限定されるものではなく、ポリエステルブロック共重合体の生成直後の溶融状態で混合する方法、生成したポリエステルブロック共重合体をチップにしたのち、そのチップに添加し、加熱溶融混合する方法などが挙げられる。生成したポリエステルブロック共重合体に溶融添加する場合その温度は、該ポリエステルブロック共重合体の融点より5℃~280℃高い温度が望ましい。またその場合混合時間は、15秒から120分で、混合する温度や混合に使用する方法によって異なる。

【0020】また本発明とのポリエステルエラストマ組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、公知のヒンダードフェノール系、ホスファイト系、チオエーテル系、アミン系などの酸化防止剤、ベンゾフェノン系、ヒンダードアミン系などの耐候剤、エポキシ化合物やイソシアネート化合物などの増粘剤、含フッ素系ポリマ、シリコーンオイル、ステアリン酸金属塩、モンタン酸金属塩、モンタン酸エステルワックス、ポリエチレンワックスなどの成形離型剤、染料や顔料などの着色剤、酸化チタン、カーボンブラックなどの紫外線遮断剤、ガラス繊維やカーボンファイバー、チタン酸カリウミスカなどの強化剤、シリカ、クレー、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、ガラスビーズなどの充填剤、タルクなどの核剤、難燃剤、発泡剤、接着剤、接着助剤などを任意に含有せしめることができる。

【0021】これらの添加剤や充填剤は、あらかじめポリエステルブロック共重合体に配合していても良いし、化合物(I)~(IV)と共にポリエステルブロック共重合体に配合しても良いし、あるいはポリエステルブロック共重合体に(I)~(IV)の化合物を添加して得られる本発明のポリエステルエラストマ組成物に添加してもよい。

【0022】

【作用】本発明の組成物は射出成形、ブロー成形、押出成形、圧縮成形などにより成形品とされるが、これらの成形品は微小時間での摩擦係数の変動、すなわちスティックスリップが小さくかつ摩擦係数の経時変化が小さい。さらに、成形品の表面外観に優れているほか、機械的性質が良好である。

## 【0023】

【実施例】以下に実施例によって本発明の効果説明する。なお、実施例中の%および部とは、ことわりのない場合すべて重量基準である。実施例、比較例中に示される物性は次のように測定した。

ポリエステルブロック共重合体の重合

テレフタル酸45.3部、数平均分子量1400のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール20.0部および1,4-ブタンジオール49.0部をチタネートラプトキシド0.01部と共にヘリカルリボン攪拌翼を備えた10

\*てエステル化反応をおこなった。次いで245℃に昇温し、50分をかけて系内の圧力を0.2mmHgの減圧とし、その条件下で2時間35分重合した。得られたポリマを水中へストランド状に吐出し、カッティングを行なってペレットとした。これを攪拌翼を備えた反応容器に仕込み、系内の圧力を0.2mmHgの減圧とし、180～190℃で72時間加熱して固相重合を行った。このポリマをA-1とする。同様に重合を行なって、表1に示す組成のA-2を調製した。

## 【0024】

表1

	ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール共重合量(%)	熔融粘度指数(g/10min)
A-1	20	14
A-2	50	6

熔融粘度指数(MFR値):ASTM D-1238に従って、温度240℃、荷重2160gで測定した。

実施例1～8

ポリエステルブロック共重合体A-2に、(I)式で表される化合物の例として下記(B-1)、(II)式で表される化合物として下記(B-2)、(III)式で表される化合物として下記(B-3)、(IV)の化合物として数平均分子量100,000の低密度ポリエチレン(B-4)を表2に示す割合でV-ブレンダーで混合し、45mmφのスクリーを有する二軸押出機を用いて250℃で熔融混練しペレット化した。このペレットを100℃で5時間真空乾燥後、250℃の成形温度、60℃の金型温度で、スラスト摩擦試験用の縦30mm、横30mm、厚さ3mmの角板試験片と外径25.6mm、内径20mm、長さ30mmの中空円筒試験片、さらにアイゾット衝撃試験片を射出成形した。

B-1

## 【0025】



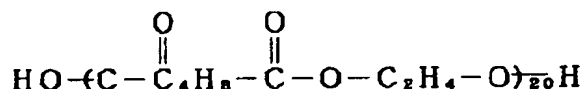
B-2

## 【0026】



B-3

## 【0027】



※

※各評価は次に示す方法で実施した。

スラスト摩擦試験

JIS K 7218-Aに基づき相手材に自材を選ぶ実施例記載の2種形状の射出試験片、雰囲気温度23℃、面圧力1.9kg/cm<sup>2</sup>、摺動線速度0.2m/minの条件で実施した。

微小時間での摩擦係数の変動(スティックスリップ)の評価:走行距離区間1.00m～1.05m、1.20m～1.25m、1.40m～1.45m、1.60m～1.65m、1.80m～1.85mの各5区間における摩擦係数の最大値と最小値の差を平均した値をスティックスリップの大きさとして評価した。

摩擦係数の経時変化の評価:走行距離間1.00m～5.00mの区間における摩擦係数最大値とその最小値の差を摩擦係数の経時変化の大きさとして評価した。

アイゾット衝撃試験:ASTM D256に従ってアイゾット衝撃試験(Vノッチあり)を実施した。

成形品表面における層状剥離:成形品表面における層状剥離の有無を目視で判定した。

成形品のブルーミング:上記スラスト摩擦試験用角板射出試験片を成形後、23℃、50%相対湿度で24時間放置し、その成形品表面におけるブルーミングの有無を目視で判定した。実施例1～8の各評価結果を表2に、実施例1のスラスト摩擦試験の結果を図1に示す。

## 【0028】

表 2

	ポリマ (100部)	添加剤	添加量 (部)	スラスト摩擦試験		アイゾット 衝撃強度 -20℃ (kg·cm/cm)	成形品の 層状剥離 有無	成形品の フルーミング 有無
				摩擦係数 変 動	摩擦係数 経時変化			
実施例								
1	A-2	B-1	1.0	0.29	0.53	NB	無	無
2	A-2	B-1	5.0	0.20	0.32	NB	無	無
3	A-2	B-2	1.0	0.33	0.70	NB	無	無
4	A-2	B-2	5.0	0.26	0.45	NB	無	無
5	A-2	B-3	1.0	0.32	0.56	NB	無	無
6	A-2	B-3	5.0	0.30	0.45	NB	無	無
7	A-2	B-4	0.5	0.65	0.72	NB	無	無
8	A-2	B-4	5.0	0.48	0.67	NB	無	無
比較例								
1	A-2	なし	—	1.40	3.55	NB	無	無
2	A-2	B-5	1.0	1.21	3.82	NB	無	有
3	A-2	B-6	1.0	0.92	3.28	NB	有	有
4	A-2	B-7	0.5	1.88	3.74	34	無	無

## 比較例 1～4

ポリエステルブロック共重合体 A-2、および A-2 にポリ（エチレンオキシド）グリコールモノステアリルエーテル（B-5）あるいはシリコン樹脂（B-6）あるいは硬質微粉末であるタルク（B-7）を実施例 1～8 と同様の方法で溶融混練して得られた組成物を、上記実施例と同様に評価した。

【0029】比較例 1～4 の各評価結果を表 2 に、比較例 2 のスラスト摩擦試験の結果を図 2 に示す。表 2 の結果から、本発明組成物が少割合の（I）～（IV）式で表 \*

\* される化合物の添加により著しく微小時間での摩擦係数の変動、経時変化を低減する効果がみられ、しかも機械的性質のバランスが優れていることが明白である。

## 実施例 9、比較例 5

30 ポリエステルブロック共重合体 A-1 および A-1 100 重量部に、実施例 1 で使用した化合物（B-1）1 部を実施例 1 と同様の方法で溶融混合し、同様の評価を行なった。結果を表 3 に示す。

## 【0030】

表 3

	ポリマ (100部)	添加剤	添加量 (部)	スラスト摩擦試験		アイゾット 衝撃強度 -20℃ (kg·cm/cm)	成形品の 層状剥離 有無	成形品の フルーミング 有無
				摩擦係数 変 動	摩擦係数 経時変化			
実施例 9	A-1	B-1	1.0	0.15	0.41	12	無	無
比較例 5	A-1	なし	—	1.14	2.86	10	無	無

表 3 からポリエステルブロック共重合体 A-2 より硬度の高い A-1 においてもポリ（テトラメチレンオキシ

ド）グリコール（B-1）を配合することによって微小時間での摩擦係数の変動、摩擦係数の経時変化を十分に

低減する効果が得られており、ポリエステルブロック共重合体の低融点重合体セグメントのポリ（アルキレンオキシド）グリコールの共重合量によらずポリエステルブロック共重合体の微小時間での摩擦係数の変動、摩擦係数の経時変化が大幅に改良されることが明白である。

# 【0031】

【発明の効果】本発明はポリエステルブロック共重合体に特定の化合物を溶融混合することで良好な摺動性を得ることができる。特に微小時間での摩擦係数の変動すな\*

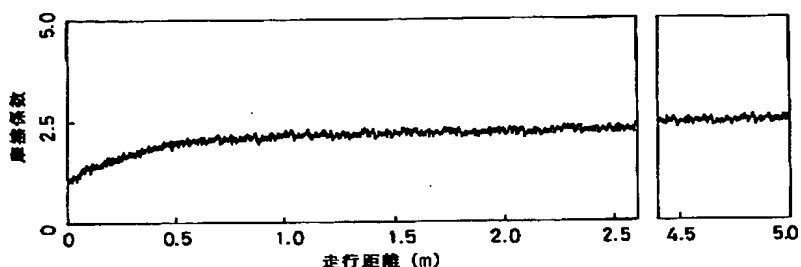
\*わちスティックスリップ、摩擦係数の経時変化を著しく低減でき、さらに良好な成形外観、機械的性質を持つポリエステルエラストマ組成物を得ることができる。

# 【図面の簡単な説明】

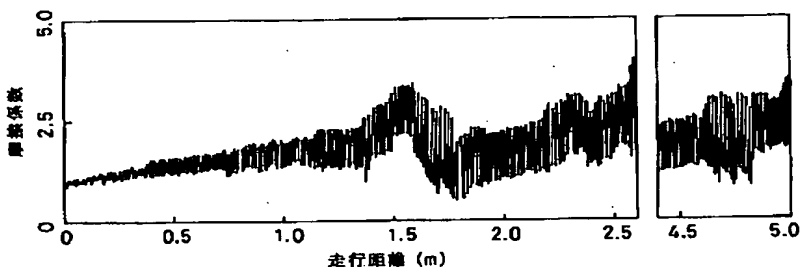
【図1】実施例1のスラスト摩耗試験における走行距離に対する摩擦係数を示す図である。

【図2】比較例2のスラスト摩耗試験における走行距離に対する摩擦係数を示す図である。

【図1】



【図2】



# 【手続補正書】

【提出日】平成5年7月30日

# 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

# 【補正内容】

【請求項1】 (A) 主として結晶性芳香族ポリエステル単位からなる高融点結晶性重合体セグメント、(B) 主として脂肪族ポリエーテル単位または脂肪族ポリエス※

※テル単位からなる低融点重合体セグメント、を主たる構成成分とするポリエステルブロック共重合体100重量部に対し、下記一般式(I)、(II)、(III)で表される化合物および数平均分子量10,000以上、500,000以下の無変性ポリオレフィン(IV)の4つの化合物群から選ばれる少なくとも1種の化合物0.01~20重量部を溶融混合してなるポリエステルエラストマ組成物。





.... (I)



.... (II)



.... (III)

(上記 (I) (II) (III) 式において、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$ は炭素数1～6のアルキレン基、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_4$ は水素またはアルキル基、 $\text{R}_5$ は水素、アルキル基または $\text{HO}-\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$ は水素、アルキル基または $\text{R}_6-\text{COOH}$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は1～1,000の整数を示す。)

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、

(A) 主として結晶性芳香族ポリエステル単位からなる高融点結晶性重合体セグメント、(B) 主として脂肪族ポリエーテル単位または脂肪族ポリエステル単位からなる低融点重合体セグメント、を主たる構成成分とするポリエステルブロック共重合体100重量部に対し、下記一般式 (I)、(II)、(III) で表される化合物および数平均分子量10,000以上、500,000以下の無変性ポリオレフィン (IV) の4つの化合物群から選ばれる少なくとも1種の化合物0.01～20重量部を熔融混合してなるポリエステルエラストマ組成物を提供するものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

C08L 71:02

67:04

23:02)

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

# Request Form for Translation

Translation Branch  
The world of foreign prior art to you.

Translations

U. S. Serial No. : 09/869425  
Requester's Name: U.K. RAJGURU  
Phone No. : 703-308-3224  
Fax No. : 703-306-3429  
Office Location: CP 3, 4D19  
Art Unit/Org. : 1711  
Group Director: J. Stone  
Is this for Board of Patent Appeals? No

PTO-2002-2318

Date of Request: Apr 04, 2002  
Date Needed By: May 04, 2002  
(Please do not write ASAP-indicate a specific date)

Phone: 308-0881  
Fax: 308-0989  
Location: Crystal Plaza 3/4  
Room 2C01

SPE Signature Required for RUSH: \_\_\_\_\_

## Document Identification (Select One):

\*\*(Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form)\*\*

- ☒ Patent Document No. 6-329888  
Language Japanese  
Country Code JP  
Publication Date 11-29-94  
No. of Pages \_\_\_\_\_ (filled by STIC)
- ☐ Article Author \_\_\_\_\_  
Language \_\_\_\_\_  
Country \_\_\_\_\_
- ☐ Other Type of Document \_\_\_\_\_  
Country \_\_\_\_\_  
Language \_\_\_\_\_

## Document Delivery (Select Preference):

- ☐ Delivery to nearest EIC/Office Date: 4-15-02 (STIC Only)  
☐ Call for Pick-up Date: \_\_\_\_\_ (STIC Only)  
☐ Fax Back Date: \_\_\_\_\_ (STIC Only)

To assist us in providing the most cost effective service, please answer these questions:

Will you accept an English Language Equivalent?

No (Yes/No)

Will you accept an English abstract?

No (Yes/No)

Would you like a consultation with a translator to review the document prior to having a complete written translation?

No (Yes/No)

## STIC USE ONLY

### Copv/Search

Processor: KM / AC  
Date assigned: 4/5  
Date filled: 4/5  
Equivalent found: No (Yes/No)

Doc. No.: \_\_\_\_\_  
Country: \_\_\_\_\_

Remarks: \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

### Translation

Date logged in: 4-8-02  
PTO estimated words: 6825  
Number of pages: 18  
In-House Translation Available: \_\_\_\_\_  
In-House: \_\_\_\_\_ Contractor: \_\_\_\_\_  
Translator: \_\_\_\_\_ Name: SW  
Assigned: \_\_\_\_\_ Priority: 1  
Returned: \_\_\_\_\_ Sent: 4-8-02  
Returned: 4-19-02

**MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):**

<b>(19)【発行国】</b> 日本国特許庁 ( J P )	<b>(19)[ISSUING COUNTRY]</b> Japanese Patent Office (JP)
<b>(12)【公報種別】</b> 公開特許公報 ( A )	Laid-open (Kokai) patent application number (A)
<b>(11)【公開番号】</b> 特開平 6 - 3 2 9 8 8 8	<b>(11)[UNEXAMINED PATENT NUMBER]</b> Unexamined Japanese Patent 6-329888
<b>(43)【公開日】</b> 平成 6 年 ( 1 9 9 4 ) 1 1 月 2 9 日	<b>(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]</b> November 29th, Heisei 6 (1994)
<b>(54)【発明の名称】</b> ポリエステルエラストマ組成物	<b>(54)[TITLE]</b> Polyester elastomer composition
<b>(51)【国際特許分類第 5 版】</b> C08L 67/02    LPA LNZ C08K 5/06    KJU 5/10    KJV /(C08L 67/02 71:02 67:04 23:02    )	<b>(51)[IPC]</b> C08L 67/02    LPA LNZ C08K 5/06    KJU 5/10    KJV /(C08L 67/0271:0267:0423:02    )
<b>【審査請求】</b> 未請求	<b>[EXAMINATION REQUEST]</b> UNREQUESTED
<b>【請求項の数】</b> 5	<b>[NUMBER OF CLAIMS]</b> Five
<b>【出願形態】</b> O L	<b>[Application form]</b> OL
<b>【全頁数】</b> 8	<b>[NUMBER OF PAGES]</b> Eight
<b>(21)【出願番号】</b> 特願平 5 - 1 1 8 5 4 2	<b>(21)[APPLICATION NUMBER]</b> Japanese Patent Application No. 5-118542
<b>(22)【出願日】</b>	<b>(22)[DATE OF FILING]</b>

平成5年（1993）5月20日 May 20th, Heisei 5 (1993)

(71) 【出願人】

(71)[APPLICANT]

【識別番号】

[ID CODE]

0 0 0 2 1 9 2 6 6

000219266

【氏名又は名称】

東レ・デュポン株式会社

Du Pont -Toray Co., Ltd.

【住所又は居所】

**[ADDRESS]**

東京都中央区日本橋本町1丁目  
5番6号

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 田中 利宏

Tanaka      Toshihiro

【住所又は居所】

**[ADDRESS]**

愛知県名古屋市中区本星崎町字  
北3804-19 東レ・デュ  
ポン株式会社内

(72) 【発明者】

**(72) [INVENTOR]**

【氏名】 三宅 剛

Miyake Tsuyoshi

【住所又は居所】

**[ADDRESS]**

愛知県名古屋市中区本星崎町字  
北3804-19 東レ・デュ  
ポン株式会社内

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 宮内 理治

Miyauchi Toshiji

【住所又は居所】

**[ADDRESS]**

愛知県名古屋市中区本星崎町字  
北3804-19 東レ・デュ

ポン株式会社内

(74) 【代理人】

(74)[PATENT AGENT]

【弁理士】

[PATENT ATTORNEY]

【氏名又は名称】

小川 信一 (外 2 名)

Ogawa Shin-ichi (et al.)

(57) 【要約】

(57)[SUMMARY]

## 【目的】

微小時間での摩擦係数の変動、摩擦係数の経時変化が低減された成形品を形成し得るポリエステルエラストマ組成物を製造する。

## [OBJECT]

This invention contemplates to provide a production method of a polyester elastomer composition, which can form the molded product by which the fluctuation in coefficient of friction in a micro time and reduce the variation in time course of coefficient of friction.

## 【構成】

(A) 主として結晶性芳香族ポリエステル単位からなる高融点結晶性重合体セグメント、(B) 主として脂肪族ポリエーテル単位および／または脂肪族ポリエステル単位からなる低融点重合体セグメント、を主たる構成成分とするポリエステルブロック共重合体に、(B)と類似構造の化合物および／または特定の無変性ポリオレフィンを熔融混合することを特徴とするポリエステルエラストマ組成物。

## [SUMMARY OF THE INVENTION]

A polyester elastomer composition provided with this invention is characterized in that a polyester block copolymer consisting of (A) a high melting point crystalline polymer segment, mainly consisting of a crystalline aromatic polyester unit and (B) a low melting point polymer segment, mainly consisting of an aliphatic polyether unit and/or an aliphatic polyester unit, wherein a compound having similar structure of (B) and/or a specific non-modified polyolefin is melt-mixed thereto.

## 【特許請求の範囲】

## [CLAIMS]

## 【請求項 1】

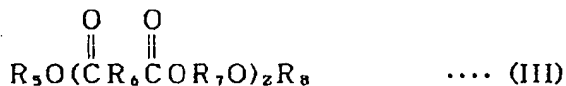
(A) 主として結晶性芳香族ポリエステル単位からなる高融点結晶性重合体セグメント、(B)

## [CLAIM 1]

A polyester elastomer composition characterized in that 100 weight part of a polyester block copolymer consisting of (A) a

主として脂肪属ポリエーテル単位または脂肪属ポリエステル単位からなる低融点重合体セグメント、を主たる構成成分とするポリエステルブロック共重合体 100 重量部に対し、下記一般式 (I)、(II)、(III) で表される化合物および数平均分子量 10,000 以上、500,000 以下の無変性ポリオレフィン (IV) の 4 つの化合物群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物 0.01 ~ 20 重量部を熔融混合してなるポリエステルエラストマ組成物。

high melting point crystalline polymer segment mainly consisting of a crystalline aromatic polyester unit and (B) a low melting point polymer segment mainly consisting of an aliphatic polyether unit and/or an aliphatic polyester unit, wherein melted thereto 0.01 to 20 weight part of at least one selected from the compounds shown by the following general formula (I), (II) and (III), and a specific non-modified polyolefin (IV) having an average molecular weight of 10,000 or more and 500,00 or less.



(上記 (I) (II) (III) 式において、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$  は炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_4$  は水素またはアルキル基、 $\text{R}_5$  は水素、アルキル基または  $\text{HO}-\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$  は水素、アルキル基または  $\text{R}_6-\text{COOH}$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  は 1 ~ 1,000 の整数を示す。)

(In an above (I), (II) and (III) general formulary.  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_6$ , and  $\text{R}_7$  are an alkylene group of 1-6C.  $\text{R}_2$  and  $\text{R}_4$  are hydrogen or an alkyl group.  $\text{R}_5$  is hydrogen, an alkyl group, or  $\text{HO}-\text{R}_7$ .  $\text{R}_8$  is hydrogen, an alkyl group, or  $\text{R}_6-\text{COOH}$ .  $x$ ,  $y$ , and  $z$  show an integer 1 to 1,000.)

【請求項 2】  
熔融混合される化合物が一般式

【CLAIM 2】  
The polyester elastomer compound described

(I) であらわされる化合物であり、その化合物がポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールである請求項1記載のポリエステルエラストマ組成物。

**【請求項3】**

熔融混合される化合物が一般式(II)であらわされる化合物であり、その化合物がポリカプロラク톤である請求項1記載のポリエステルエラストマ組成物。

**【請求項4】**

熔融混合される化合物が一般式(III)であらわされる化合物であり、その化合物がポリエチレンアジペートである請求項1記載のポリエステルエラストマ組成物。

**【請求項5】**

熔融混合される化合物が数平均分子量10,000以上、500,000以下のポリエチレンである請求項1記載のポリエステルエラストマ組成物。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【産業上の利用分野】**

本発明は摺動性が長期間持続し、表面外観が良好で、しかも機械的物性に優れた成形品を形成するポリエステルエラストマ組成物に関するものである。

**【0002】**

in Claim 1, wherein the compound melt-mixed thereto is poly(tetramethylene oxide) glycol shown by the general formula (I).

**[CLAIM 3]**

The polyester elastomer compound described in Claim 1, wherein the compound melt-mixed thereto is polycaprolactone shown by the general formula (II).

**[CLAIM 4]**

The polyester elastomer compound described in Claim 1, wherein the compound melt-mixed thereto is polyethylene adipate shown by the general formula (III).

**[CLAIM 5]**

The polyester elastomer compound described in Claim 1, wherein the compounds melt-mixed thereto is polyethylene having a number average molecular weight of 10,000 or more and 500,000 or less.

**[DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]****[0001]****[INDUSTRIAL APPLICATION]**

This invention relates to a polyester elastomer composition having a sliding property continuing for a long period of time and favorable surface appearance, also is capable of molding a molded product excellent in mechanical and physical property.

**[0002]**

**【従来の技術】**

ポリブチレンテレフタレート単位のような結晶性芳香族ポリエステル単位をハードセグメントとし、ポリ(アルキレンオキシド)グリコールのような脂肪族ポリエーテル単位またはポリラク톤のような脂肪族ポリエステル単位をソフトセグメントとするポリエステルブロック共重合体は耐衝撃性、弾性回復性、柔軟性などの機械的性質や高温特性が優れポリエステルエラストマであるため、自動車部品および電気・電子部品、繊維、フィルムなどに用途を拡大している。

**【0003】**

しかし、これらの用途において、例えば自動車用途では、特にオートマテックトランスミッション用スライドカバー部品、電気・電子用途では、特に、ギア、カム、ローラなどの機械機構部品において、摺動性が重要となり、すなわち摺動時のスティックスリップによる成形品摺動時の作動感触不良、動作不良、きしみ音、さらに顕著な場合は成形品の変形が発生する事があった。

**【0004】**

かかる摺動時の不良を低減するために、成形部品の形状を変更したり、成形品の摺動面に微細な凹凸を生じせしめる様な表面処理をしたり、潤滑剤を塗布したりする等の処置が必要であった。しかし、これらの技術では

**[PRIOR ART]**

Make the crystalline aromatic polyester unit like a polybutylene terephthalate unit is a hard segment.

The polyester block copolymer which make a soft segment the aliphatic polyether unit like poly(alkylene oxide) glycol, or the aliphatic polyester unit like the poly lactone Since it is the polyester elastomer excellent in impact resistance, elastic recoverability, and which flexible mechanical capability and high temperature characteristics, the application is enlarged to a motor vehicle component and electric \* electronic component, fiber, the film, etc.

**[0003]**

However, in these applications, For example, in particular at an automotive application, it is the slide cover part goods for automatic transmissions. In particular for electric \* electronic application, sliding property becomes important in machine mechanism elements, such as a gear, a cam, and a roller.

That is, the operation touch defect, the malfunctioning, the jarring sound at the time of the molded product sliding by the stick slip at the time of sliding, Furthermore when remarkable, the deformation of a molded product might occur.

**[0004]**

In order to reduce the defect at the time of such sliding, form of a molding component is altered.

The surface treatment, which produces a fine unevenness in the sliding face of a molded product, is carried out.

Moreover, the treatment of applying a lubricant was necessary.

However, form of a molded product is limited



成形品の形状が制限されたり、特殊な加工や手間が必要であったりするうえ、必ずしも十分効果を得られないことがあり、その結果、一部エラストマーの使用が制限されることがあった。また、ポリエステルエラストマ自体に摺動性を付与する方法としては、摺動性改良剤を添加する方法が知られている。特に特開平3-139557号公報にはポリアルキレンオキシドモノアルキルエーテルを、また特開平3-229753号公報にはシリコン樹脂を、また特開昭58-129046号公報には無機微粉末を摺動性改良剤として添加することが提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

これらの摺動性改良剤を添加する場合において、摩擦係数や摩擦係数の微小時間での変動すなわちスティックスリップの発生を成形後一定の時間低減することはできる。しかし、長期間使用した場合には徐々にこれらの摺動性が低下し、十分な効果を持続する事ができず、満足のいくものではない。

【0006】

そこで、特開平3-139557号公報や特開平3-229753号公報における摺動性改良剤を添加する場合において、かかる摺動性を十分得るためには

with these techniques.

Moreover, a special processing and special time and effort are necessary.

A sufficient effect may not necessarily be obtained.

As a result, use of an elastomer might be limited in part.

As the method of providing sliding property to the polyester elastomer itself, the method of adding a sliding property improvement agent is known.

Polyalkylene oxide monoalkyl ether is added in Unexamined Japanese Patent 3- 139557 gazette in particular. Moreover a silicone resin is added in Unexamined Japanese Patent 3- 229753 gazette. Moreover adding an inorganic fine powder in Unexamined Japanese Patent 58- 129046 gazette as a sliding property improvement agent is proposed.

[0005]

[PROBLEM ADDRESSED]

When adding these sliding property improvement agents, the fluctuation by the micro time of coefficient of friction or coefficient of friction, that is, after forming occurrence of a stick slip, A fixed time can be reduced.

However, when using for a long period of time, these sliding property cannot reduce gradually, sufficient effect cannot be sustained, and it is not satisfactory.

[0006]

Then, when adding the sliding property improvement agent in Unexamined Japanese Patent 3- 139557 gazette and Unexamined Japanese Patent 3- 229753 gazette, In order to be sufficient in such sliding property, poly (alkylene oxide) monoalkyl ether or a silicone

ポリ (アルキレンオキシド) モノアルキルエーテルまたはシリコン樹脂を大量に添加する必要がありその結果、ポリエステルエラストマに対するポリ (アルキレンオキシド) モノアルキルエーテルまたはシリコン樹脂の相溶性が悪いため、成形品表面の層状剥離やウェルドラインの発生、さらにこれら添加物のブルーミングによる表面光沢不良を起こす。また、これらの摺動性改良剤では、摩擦係数の微小時間での変動を低減する効果は顕著ではない。また、特開昭58-129046号公報に開示されるタルク等の硬質微粉末を添加する方法では、耐衝撃性に代表されるポリエステルエラストマの機械的性質を損なうため満足し得るものではなかった。

**【0007】**

本発明者らは、ポリエステルエラストマ成形品に対し、長期間使用時においても安定した摺動性を付与すべく鋭意検討した結果、ポリエステルエラストマ成形品の摩擦係数を下げるだけでなく、微小時間での摩擦係数変動を低減し、その経時変化を小さくし摺動性を長期間持続させ得る摺動性改良剤を見いだし本発明に到達した。

**【0008】**

**【課題を解決するための手段】**  
すなわち本発明は、(A) 主として結晶性芳香族ポリエステル

resin needs to be added in large quantities. Since the compatibility of poly (alkylene oxide) monoalkyl ether with respect to a polyester elastomer or a silicone resin is bad as a result, Stratified peeling of the molded product surface and occurrence of a weld line, Furthermore the bad surface glossiness by blooming of these additive are caused.

Moreover, in these sliding property improvement agents, the effect, which reduces variation in the micro time of coefficient of friction, is not remarkable.

By the method to add rigid fine powders, such as the talc shown by Unexamined Japanese Patent 58- 129046 gazette It was not the thing may be satisfied since the mechanical capability of the polyester elastomer represented by impact resistance is impaired.

**[0007]**

The present inventors examined earnestly that sliding property stabilized at the time of prolonged use should be provided to a polyester elastomer molded product.

As a result, It not only lowers the coefficient of friction of a polyester elastomer molded product, but it reduces coefficient of friction variation in a micro time. The sliding property improvement agent, which the variation in time course is made small, and may make sliding property sustain for a long period of time was found out and this invention was reached.

**[0008]****[SOLUTION OF THE INVENTION]**

That is, this invention, (A) The high melting point crystalline polymer segment which mainly consists of a crystalline aromatic polyester unit,

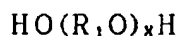


単位からなる高融点結晶性重合体セグメント、(B) 主として脂肪属ポリエーテル単位または脂肪属ポリエステル単位からなる低融点重合体セグメント、を主たる構成成分とするポリエステルブロック共重合体100重量部に対し、下記一般式(I)、(II)、(III)で表される化合物および数平均分子量10,000以上、500,000以下の無変性ポリオレフィン(IV)の4つの化合物群から選ばれる少なくとも1種の化合物0.01~20重量部を溶融混合してなるポリエステルエラストマ組成物を提供するものである。

(B) The low melting point polymer segment which mainly consists of an aliphatic polyether unit or an aliphatic polyester unit, To 100 weight-parts of the polyester block copolymers which make an above a main component The compound shown with the following general formula (I), (II), and (III) And the number average molecular weight of 10000 or more, 500000 or less non-modified polyolefin (IV) 0.01-20 weight-parts of the compounds of an at least one kind chosen out of an above-mentioned four compound group are melt-mixed. A polyester elastomer composition is provided.

【0009】

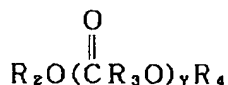
[0009]



.... (I)

【0010】

[0010]



.... (II)

【0011】

[0011]



.... (III)

(上記 (I) (II) (III)式において、 $R_1$ 、 $R_3$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ は炭素数1～6のアルキレン基、 $R_2$ 、 $R_4$ は水素またはアルキル基、 $R_5$ は水素、アルキル基または $HO-R_7$ 、 $R_8$ は水素、アルキル基または $R_6-COOH$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は1～1,000の整数を示す。)

本発明に用いられるポリエステルブロック共重合体の高融点結晶性重合体セグメント (A) は、(a) ジカルボン酸および/またはそのエステル形成性誘導体と、(b) ジオールから形成されるポリエステルであり、(a) ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、5-スルホイソフタル酸、アジピン酸が好ましく、(b) ジオールとしては、分子量400以下のジオール、例えば1,4-ブタンジオール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、デカメチレングリコールなどの脂肪族ジオール、1,1-シクロヘキサンジメタノール、1,4-ジシクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノールなどの脂環式ジオール、キシリレングリコール、ビス(p-ヒドロキシ)ジフェニル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)

(Setting at an above (I) and (II) (III) ceremony.)  $R_1$ ,  $R_3$ ,  $R_6$ , and  $R_7$  are the alkylene groups of 1-6C.  $R_2$  and  $R_4$  are hydrogen or an alkyl group.  $R_5$  is hydrogen, an alkyl group, or  $HO-R_7$ .  $R_8$  is hydrogen, an alkyl group, or  $R_6-COOH$ .  $x$ ,  $y$ , and  $z$  show the integer of 1 - 1,000.)

Crystalline polymer segment (A) is [of the polyester block copolymer used for this invention] high melting point. It is polyester formed from (a) dicarboxylic acid and/or its ester forming derivative, and (b) diol.

(a) As dicarboxylic acid, a terephthalic acid, an isophthalic acid, a phthalic acid, a naphthalene-2,6-dicarboxylic acid, the naphthalene-2,7-dicarboxylic acid, diphenyl-4,4'-dicarboxylic acid, diphenoxy ethane carboxylic acid, 5-sulfo isophthalic acid, and adipic acid are preferable. (b) As a diol, a molecular weight of 400 or less diol.

For example, aliphatic diols, such as 1,4-butanediol, an ethylene glycol, trimethylene glycol, a pentamethylene glycol, a hexamethylene glycol, neopentyl glycol, and decamethylene glycol, alicyclic diols, such as 1,1-cyclohexane dimethanol, 1,4-dicyclohexane dimethanol, and tri-cyclodecane dimethanol, xylylene glycol, bis (p-hydroxy) diphenyl, bis (p-hydroxyphenyl) propane, 2,2-bis [4-(2-hydroxy ethoxy) phenyl] propane, bis [4-(2-hydroxy) phenyl] sulfone, 1,1-bis [4-(2-hydroxy ethoxy) phenyl] cyclohexane, 4,4'-dihydroxy-p-terphenyl, 4,4'-dihydroxy-p-quarter phenyl The aromatic diol of above etc. is preferable. These dicarboxylic acids or the derivative of those, and 2 or more kinds of diols may be used together.

プロパン、2, 2-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ) フェニル] プロパン、ビス [4-(2-ヒドロキシ) フェニル] スルホン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ) フェニル] シクロヘキサン、4, 4'-ジヒドロキシ-p-ターフェニル、4, 4'-ジヒドロキシ-p-クオターフェニルなどの芳香族ジオールが好ましく、これらのジカルボン酸またはその誘導体およびジオールは2種以上併用してもよい。

#### 【0012】

そして、最も好ましいセグメント (A) の例はテレフタル酸および/またはジメチルテレフタレートと1, 4-ブタンジオールから誘導されるポリブチレンテレフタレートである。本発明に用いられるポリエステルブロック共重合体の低融点重合体セグメント (B) は、脂肪族ポリエーテルまたは脂肪族ポリエステルであり、脂肪族ポリエーテルとしては、ポリ (エチレンオキシド) グリコール、ポリ (プロピレンオキシド) グリコール、ポリ (テトラメチレンオキシド) グリコール、ポリ (ヘキサメチレンオキシド) グリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、ポリ (プロピレンオキシド) グリコールのエチレンオキシド付加重合体、エチレンオキシドとテトラヒドロフランの共重合体などが挙げられる。また、脂肪族ポリエステルとしては、ポリ ( $\epsilon$ -カプロラクトン)、ポリエナ

#### 【0012】

And, the example of preferable segment (A) is a polybutylene terephthalate guided from a terephthalic acid and/or a dimethyl terephthalate, and 1,4-butanediol most.

Low melting point polymer segment (B) of the polyester block copolymer used for this invention is an aliphatic polyether or aliphatic polyester.

As an aliphatic polyether, the copolymer of poly (ethylene oxide) glycol, poly(propylene oxide) glycol, poly (tetramethylene oxide) glycol, poly (hexamethylene oxide) glycol, ethylene oxide, and a propylene oxide, the ethylene oxide addition polymer of poly (propylene oxide) glycol, the copolymer of ethylene oxide and tetra hydrofurane, etc. are mentioned.

Moreover, as aliphatic polyester, poly ((epsilon)-caprolactone), the polyenanth lactone, a polycaprolactone, a polyethylene adipate, a polybutylene adipate, etc. are mentioned.

In these aliphatic polyethers or aliphatic polyester, from the elasticity of the polyester block copolymer obtained The ethylene oxide addition product of poly (tetramethylene oxide) glycol and poly (propylene oxide) glycol, poly ((epsilon)-caprolactone), a polybutylene adipate, etc. are preferable.

ントラクトン、ポリカプロラク  
トン、ポリエチレンアジペート、  
ポリブチレンアジペートなどが  
挙げられる。これらの脂肪族ポ  
リエーテルまたは脂肪族ポリエ  
ステルのなかでは、得られるポ  
リエステルブロック共重合体の  
弾性特性から、ポリ (テトラメ  
チレンオキシド) グリコール、  
ポリ (プロピレンオキシド) グ  
リコールのエチレンオキシド付  
加物、ポリ ( $\epsilon$ -カプロラク  
トン)、ポリブチレンアジペート  
などが好ましい。

**【0013】**

本発明に用いられるポリエス  
テルブロック共重合体中の低融点  
重合体セグメント (B) の共重  
合量は、好ましくは、10~8  
0重量%、更に好ましくは15  
~75重量%の範囲である。特  
に10重量%以下では柔軟性や  
ゴム弾性が不足し、80重量%  
以上では、結晶性が低く成形性  
が悪くなる傾向がある。本発明  
で使用する前記一般式 (I)、  
(II)、(III)で表される化合物にお  
いて、 $R_1$ 、 $R_3$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ は炭  
素数1~6のアルキレン基を意  
味し、好ましい具体例としては  
炭素数4~6のテトラメチレ  
ン、ペンタメチレン、ヘキサメ  
チレン基である。炭素数7以上  
のアルキレン基では、ポリエ  
ステルブロック共重合体との相溶  
性が悪く成形品が層状剥離状態  
または成形品表面のブルーミン  
グが大きく好ましくない。

**【0014】**

$R_2$ 、 $R_4$ は水素またはアルキル

**[0013]**

Preferably, the amount of co-polymerizations of low melting point polymer segment (B) in the polyester block copolymer used for this invention is 10-80 weight %. It is 15-75weight% of a range more preferably.

Flexibility and rubber elasticity in particular runs short by 10-weight % or less.

In 80-weight % or more, crystallinity is low and there is tendency that moldability becomes bad.

In the compound shown with the above-mentioned general formula (I) used with this invention, (II), and (III)  $R_1$ ,  $R_3$ ,  $R_6$ , and  $R_7$  mean the alkylene group of 1-6C. As a preferable example, they are the tetramethylene of carbon numbers 4-6, a pentamethylene, and a hexamethylene group.

In a seven or more-carbon number alkylene group, the compatibility with a polyester block copolymer is bad, and molded product's blooming of stratified peeling condition or the molded product surface is large, and it is not preferable.

**[0014]**

$R_2$  and  $R_4$  are hydrogen or an alkyl group.

基で、好ましくは水素または炭素数1～20のアルキル基であり、特に好ましい具体例としては水素、メチル基、エチル基が挙げられる。R<sub>5</sub>は水素、アルキル基またはHO-R<sub>7</sub>で、好ましくは水素、炭素数1～20のアルキル基またはHO-R<sub>7</sub>であり、特に好ましい具体例としては水素、メチル基、エチル基、HO-R<sub>7</sub>が挙げられる。

#### 【0015】

R<sub>8</sub>は水素、アルキル基またはR<sub>6</sub>-COOHで、好ましくは水素、炭素数1～20のアルキル基またはR<sub>6</sub>-COOHであり、特に好ましい具体例としては水素、メチル基、エチル基、R<sub>6</sub>-COOHが挙げられる。R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>8</sub>のアルキル基の炭素数が21以上ではポリエステルブロック共重合体との相溶性が悪く、成形品が層状剥離状態または成形品表面のブルーミングが大きく好ましくない。

#### 【0016】

x、y、zは1～1,000の整数を示し、1,000を越える場合は、ポリエステルブロック共重合体との相溶性が悪くなり、成形品が層状剥離状態となるため好ましくない。本発明で使用する無変性ポリオレフィン(IV)は数平均分子量10,000以上500,000以下であることが必要であり、数平均分子量が10,000未満のロウ状をなす無変性ポリオレフィンでは摩擦係数変動が大きく、かかる効果を得るには多量に添加

Preferably, they are hydrogen or a 1-20 C alkyl group.

Hydrogen, a methyl group, and an ethyl group are mentioned as an especially preferable example.

R<sub>5</sub> is hydrogen, an alkyl group, or HO-R<sub>7</sub>.

Preferably, it is hydrogen, a 1-20C alkyl group, or HO-R<sub>7</sub>.

As an especially preferable example, hydrogen, a methyl group, an ethyl group, and HO-R<sub>7</sub> are mentioned.

#### 【0015】

R<sub>8</sub> is in hydrogen, alkyl group, or R<sub>6</sub>-COOH.

Preferably, it is hydrogen, 1-20C alkyl group, or R<sub>6</sub>-COOH.

As an especially preferable example, hydrogen, methyl group, ethyl group, and R<sub>6</sub>-COOH are mentioned.

In 21 or more, the compatibility with a polyester block copolymer has the bad carbon number of R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, and the alkyl group of R<sub>8</sub>. Molded product's blooming of stratified peeling condition or the molded product surface is large, and it is not preferable.

#### 【0016】

X, y, and z show the integer of 1 - 1,000.

When exceeding 1,000, the compatibility with a polyester block copolymer becomes bad.

Since a molded product will be in stratified peeling condition, it is not preferable.

The non-modified polyolefin used with this invention (IV), It is necessary for a number average molecular weight to be 10000-or more 50000 or less.

In the non-modified polyolefin by which a number average molecular weight makes the form of less than 10000 wax, coefficient of friction variation is large. For obtaining such an effect, it needs to add a large quantity.

Since the mechanical capability of a polyester elastomer and the fluidity at the time of melting



する必要がある。数平均分子量が500,000を越えるとポリエステルエラストマの機械的性質および溶融時の流動性が損なわれるため使用できない。

will be impaired when a number average molecular weight exceeds 500000, it cannot use.

#### 【0017】

無変性ポリオレフィンについてはポリオレフィンが酸、酸無水物等の官能基で変性されていないこと、および数平均分子量が10,000以上、500,000以下であること以外に特に制限はなく、ポリエチレン、プロピレン、エチレンプロピレン共重合体、さらにはエチレンプロピレンジエン共重合体等、不飽和基を含有してもよく、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチルペンテン等の $\alpha$ -オレフィンの共重合体やグラフト重合体、オレフィン系熱可塑性エラストマ等のブレンド物も用いることができる。好ましくはポリエチレン、エチレンプロピレン共重合体である。

#### [0017]

About a non-modified polyolefin A polyolefin is not modified by functional groups, such as an acid and an acid anhydride And number average molecular weights are 10000 or more and 500000 or less. There is in particular no limitation besides an above. Polyethylene, a propylene, an ethylene propylene copolymer, an ethylene propylene diene copolymer, etc. may contain an unsaturated group. Blended materials, such as the copolymer of (alpha)-olefins, such as 1-butene, 1-hexene, and 4-methyl pentene, a graft polymer, and olefin type thermoplastic elastomer, can also be used.

Preferably, they are polyethylene and an ethylene propylene copolymer.

#### 【0018】

本発明で使用する(I)～(IV)の化合物の配合量はポリエステルブロック共重合体100重量部に対し、0.01～20重量部、好ましくは0.2～10重量部であり、更に好ましくは0.2～5重量部である。0.01重量部未満では微小時間での摩擦係数変動の低減が充分でなく、20重量部を越えるとポリエステルエラストマの機械的性質が損なわれるため好ましくない。

#### [0018]

The compounding quantity of the compound of (I) - (IV) used with this invention, To 100 weight-parts of polyester block copolymers, It is 0.01-20 weight-parts.

Preferably, it is 0.2-10 weight-parts.

It is 0.2-5 weight-parts more preferably.

If it is less than 0.01 weight-parts, a reduction of the coefficient of friction variation in a micro time is not enough. Since the mechanical capability of a polyester elastomer will be impaired when exceeding 20 weight-parts, it is not preferable.



## 【0019】

上記の (I) ~ (IV) の化合物をポリエステルブロック共重合体に添加する方法は特に限定されるものではなく、ポリエステルブロック共重合体の生成直後の熔融状態で混合する方法、生成したポリエステルブロック共重合体をチップにしたのち、そのチップに添加し、加熱熔融混合する方法などが挙げられる。生成したポリエステルブロック共重合体に熔融添加する場合その温度は、該ポリエステルブロック共重合体の融点より 5℃~280℃高い温度が望ましい。またその場合混合時間は、15秒から120分で、混合する温度や混合に使用する方法によって異なる。

## 【0020】

また本発明とのポリエステルエラストマ組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、公知のヒンダードフェノール系、ホスファイト系、チオエーテル系、アミン系などの酸化防止剤、ベンゾフェノン系、ヒンダードアミン系などの耐候剤、エポキシ化合物やイソシアネート化合物などの増粘剤、含フッ素系ポリマ、シリコンオイル、ステアリン酸金属塩、モンタン酸金属塩、モンタン酸エステルワックス、ポリエチレンワックスなどの成形離型剤、染料や顔料などの着色剤、酸化チタン、カーボンブラックなどの紫外線遮断剤、ガラス繊維やカーボンファイバー、チタン酸カリウイスカなどの強化剤、シリカ、クレー、

## [0019]

In particular the method of adding the compound of above-mentioned (I) - (IV) to a polyester block copolymer is not limited. The method mixed by the molten state immediately after formation of a polyester block copolymer, After setting the formed polyester block copolymer as a chip, it adds to the chip and the method of carrying out heat-melting mixing etc. is mentioned.

When carrying out the melting addition at the formed polyester block copolymer, the temperature has preferable temperature higher 5 degree C - 280 degree C than the melting point of this polyester block copolymer.

Moreover a mixed time is 15 seconds to 120 minutes in that case. It differs from with methods used to the temperature and mixing to mix.

## [0020]

Moreover the polyester elastomer composition with this invention, in the range which does not impair objective of the invention, Antioxidant, such as a well-known hindered phenol type, a phosphite type, a thioether type, and an amine type, Weatherproofing agents, such as a benzophenone type and a hindered amine type, Thickeners, such as an epoxy compound and an isocyanate compound, Molding mold releasing agent, such as a fluorine-containing type polymer, a silicone oil, a stearic acid metallic salt, a montanic acid metallic salt, a montanic acid ester wax, and a polyethylene wax, Coloring agents, such as a dyestuff and a pigment, Ultraviolet blocking agents, such as a titanium oxide and carbon black, Reinforcements, such as glass fiber, and a carbon fiber, a titanate acid potassium whisker, etc., Fillers, such as a silica, clay, a calcium carbonate, calcium sulfate, and a glass bead, Nucleus agents, such as a talc, A flame retardant, a foaming agent, an adhesive, an adhesion adjuvant, etc. can be made to contain

炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、ガラスビーズなどの充填剤、タルクなどの核剤、難燃剤、発泡剤、接着剤、接着助剤などを任意に含有せしめることができる。

**【0021】**

これらの添加剤や充填剤は、あらかじめポリエステルブロック共重合体に配合していても良いし、化合物 (I) ~ (IV) と共にポリエステルブロック共重合体に配合しても良いし、あるいはポリエステルブロック共重合体に (I) ~ (IV) の化合物を添加して得られる本発明のポリエステルエラストマ組成物に添加してもよい。

**【0022】****【作用】**

本発明の組成物は射出成形、ブロー成形、押出成形、圧縮成形などにより成形品とされるが、これらの成形品は微小時間での摩擦係数の変動、すなわちスティックスリップが小さくかつ摩擦係数の経時変化が小さい。さらに、成形品の表面外観に優れているほか、機械的性質が良好である。

**【0023】****【実施例】**

以下に実施例によって本発明の効果説明する。なお、実施例中の % および部とは、ことわりの

arbitrarily.

**[0021]**

These addition agents and fillers may be beforehand compounded with the polyester block copolymer.

It may compound with a polyester block copolymer with compound (I) - (IV).

Or it may add to the polyester elastomer composition of this invention, which adds the compound of (I) - (IV) to a polyester block copolymer, and is obtained.

**[0022]****[EFFECT]**

Make the composition of this invention be a molded product with an injection molding, blow molding, extrusion molding, a compression molding, etc.

However, the fluctuation of the coefficient of friction in the micro time of these molded products, that is, stick slip, is small, and its variation in time course of coefficient of friction is small.

Furthermore, it is excellent in the surface appearance of a molded product, and also the mechanical capability is favorable.

**[0023]****[Example]**

This effect of the invention explanation is carried out according to an Example below.

In addition, with the part and % in an Example, when there is no declining, it is based

ない場合すべて重量基準である。実施例、比較例中に示される物性は次のように測定した。ポリエステルブロック共重合体の重合

テレフタル酸 45.3 部、数平均分子量 1400 のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール 20.0 部および 1,4-ブタンジオール 49.0 部をチタニテトラブトキシド 0.01 部と共にヘリカルリボン攪拌翼を備えた反応容器に仕込み、190～225℃で3時間加熱してエステル化反応をおこなった。次いで245℃に昇温し、50分をかけて系内の圧力を0.2 mmHgの減圧とし、その条件下で2時間35分重合した。得られたポリマを水中へストランド状に吐出し、カッティングを行なってペレットとした。これを攪拌翼を備えた反応容器に仕込み、系内の圧力を0.2 mmHgの減圧とし、180～190℃で72時間加熱して固相重合を行った。このポリマをA-1とする。同様に重合を行なって、表1に示す組成のA-2を調製した。

on weight wholly.

The physical property shown in an Example and Comparative Example was measured as follows.

Polymerization terephthalic acid 45.3 part of a polyester block copolymer, poly(tetramethylene oxide) glycol 20.0 part of a number average molecular weight 1400, 1,4-butanediol 49.0 part are prepared in the reaction container equipped with the helical ribbon stirring blade with titanium tetrabutoxide 0.01 part.

It heated for 3 hours at 190-225 degree C, and esterifying reaction was performed. Subsequently it raises temperature at 245 degree C.

50 minutes are taken and make the pressure of an inside system be the decompression of 0.2-mm Hg.

It polymerized on the condition for 2 hours and 35 minutes.

Discharge the obtained polymer into water in the shape of a strand

カッティング was performed and it made as the pellet.

This is prepared in the reaction container equipped with the stirring blade.

Make the pressure of an inside system be the decompression of 0.2-mm Hg.

It heated for 72 hours at 180-190 degree C, and the solid state polymerization was performed.

This polymer is set to A-1.

It polymerized similarly and A-2 of the composition shown in Table 1 was prepared.

【0024】

[0024]

表1

	ポリ(テトラメチレンオキシド) グリコール共重合量(%)	溶解粘度指数 (g/10min)
A-1	20	14
A-2	50	6

Row: Co-polymerized (%) of Poly(tetraethyleneoxide) glycol.  
 Molten viscosity index (g/10 min)

溶融粘度指数 (MFR 値) : A  
 S T M D-1238 に従っ  
 て、温度 240℃、荷重 216  
 0 g で測定した。

実施例 1～8

ポリエステルブロック共重合体  
 A-2 に、(I) 式で表される  
 化合物の例として下記 (B-  
 1)、(II) 式で表される化合物  
 として下記 (B-2)、(III) 式  
 で表される化合物として下記  
 (B-3)、(IV) の化合物とし  
 て数平均分子量 100,000  
 の低密度ポリエチレン (B-  
 4) を表 2 に示す割合で V-ブ  
 レンダーで混合し、45 mm φ  
 のスクリーを有する二軸押出  
 機を用いて 250℃ で溶融混練  
 しペレット化した。このペレ  
 ットを 100℃ で 5 時間真空乾燥  
 後、250℃ の成形温度、60℃  
 の金型温度で、スラスト摩擦試  
 験用の縦 30 mm、横 30 mm、  
 厚さ 3 mm の角板試験片と外径  
 25.6 mm、内径 20 mm、長  
 さ 30 mm の中空円筒試験片、  
 さらにアイゾット衝撃試験片を  
 射出成形した。

B-1

[0025]

According to melting viscosity index (MFR  
 value): ASTM-D-1238. It measured by the  
 temperature of 240-degree C, and 2160g of  
 loads.

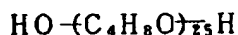
Examples 1-8

To the polyester block copolymer A-2 (B-1) as  
 an example of the compound shown with (I)  
 formula. As a compound shown with (II)  
 formula, it is the following (B-2). It is the  
 following (B-3) as a compound shown with (III)  
 formula. It is the low-density polyethylene (B-4)  
 of a number average molecular weight 100000  
 as a compound of (IV). An above is mixed with  
 V-blender at a ratio shown in Table 2. Using the  
 twin-screw extruder which has a 45 mm (phi)  
 screw, at 250 degree C, melting mixing was  
 carried out and make it pellet.

After vacuum-drying this pellet for 5 hours at  
 100 degree C, the Izod impact test piece  
 furthermore the square board test piece with 30  
 mm longitudinal, 30 mm of width, and a  
 thickness of 3 mm for thrust friction tests and a  
 hollow cylinder test piece with the outer  
 diameter of 25.6 mm, an internal diameter of 20  
 mm, and a length of 30 mm was injection  
 molded by the molding temperature of 250  
 degree C, and the 60-degree C die  
 temperature.

B-1

[0025]



B-2

B-2

【0026】

[0026]

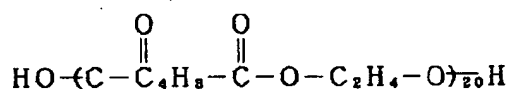


B-3

B-3

【0027】

[0027]



各評価は次に示す方法で実施した。

#### スラスト摩擦試験

JIS K 7218-Aに基づき相手材に自材を選ぶ実施例記載の2種形状の射出試験片、雰囲気温度23℃、面圧力1.9 kg/cm<sup>2</sup>、摺動線速度0.2 m/minの条件で実施した。

微小時間での摩擦係数の変動(スティックスリップ)の評価: 走行距離区間1.00m~1.05m、1.20m~1.25m、1.40m~1.45m、1.60m~1.65m、1.80m~1.85mの各5区間における摩擦係数の最大値と最小値の差を平均した値をスティックスリップの大きさとして評価した。

Each evaluation was performed by the method shown below.

#### Thrust friction test

Based on JIS K7218-A, it was performed on conditions with the injection test piece of the 2 kind form described in an Example which chooses a self-material as an opposite material, 23 degree C of atmospheric temperatures, 1.9 kg/cm<sup>2</sup> of bearing strength, and a sliding linear velocity of 0.2 m/min.

Evaluation of a fluctuation (stick slip) of the coefficient of friction in a micro time: The value which averaged the difference of the maximum of coefficient of friction in five areas each (the distance areas 1.00m-1.05m, 1.20m-1.25m, 1.40m-1.45m, 1.60m-1.65m, and 1.80m-1.85m) and the minimum value was evaluated as a size of a stick slip.

Evaluation of the variation in time course of coefficient of friction: The difference of the coefficient of friction maximum in the area between 1.00m-5.00m distances and its minimum value was evaluated as a size of the

摩擦係数の経時変化の評価：走行距離間 1.00m～5.00m の区間における摩擦係数最大値とその最小値の差を摩擦係数の経時変化の大きさとして評価した。

アイゾット衝撃試験：ASTM D256 に従ってアイゾット衝撃試験（V ノッチあり）を実施した。

成形品表面における層状剥離：成形品表面における層状剥離の有無を目視で判定した。

成形品のブルーミング：上記スラスト摩擦試験用角板射出試験片を成形後、23℃、50% 相対湿度で 24 時間放置し、その成形品表面におけるブルーミングの有無を目視で判定した。実施例 1～8 の各評価結果を表 2 に、実施例 1 のスラスト摩擦試験の結果を図 1 に示す。

variation in time course of coefficient of friction.

Izod impact test: The Izod impact test was performed according to ASTM D256 (with the V notch).

Stratified peeling in the molded product surface: Existence of the stratified peeling in the molded product surface was judged by the visual-observation.

Blooming of a molded product: After forming the square board injection test piece for the above-mentioned thrust friction tests, It is left for 24 hours with 23 degree C and 50% relative humidity.

Existence of the blooming in the molded product surface was judged by the visual-observation.

Each evaluation result of Examples 1-8 is shown in Table 2, and the result of the thrust friction test of Example 1 is shown in Figure 1.

【0028】

[0028]

表2

	ポリマ (100部)	添加剤	添加量 (部)	スラスト摩擦試験		アイゾット 衝撃強度 -20℃ (kg·cm/cm)	成形品の 層状剥離 有無	成形品の ブルーム 有無
				摩擦係数 変動	摩擦係数 経時変化			
実施例								
1	A-2	B-1	1.0	0.29	0.53	NB	無	無
2	A-2	B-1	5.0	0.20	0.32	NB	無	無
3	A-2	B-2	1.0	0.33	0.70	NB	無	無
4	A-2	B-2	5.0	0.26	0.45	NB	無	無
5	A-2	B-3	1.0	0.32	0.56	NB	無	無
6	A-2	B-3	5.0	0.30	0.45	NB	無	無
7	A-2	B-4	0.5	0.65	0.72	NB	無	無
8	A-2	B-4	5.0	0.48	0.67	NB	無	無
比較例								
1	A-2	なし	—	1.40	3.55	NB	無	無
2	A-2	B-5	1.0	1.21	3.82	NB	無	有
3	A-2	B-6	1.0	0.92	3.28	NB	有	有
4	A-2	B-7	0.5	1.88	3.74	34	無	無

Row: Polymer (100 part), Additives, Quantity of addition (part),

Thrust Friction Test, Izot Impact Strength at -20 Degree C (kg.cm/cm),

Existence of Stratified Peeling in Molded Product,

Existence of Blooming.

Sub-Title of Thrust Friction Test: Variation in Friction coefficient,

Changes in Time elapse in Friction Coefficient.

First Column: Example (1 to 8), Comparative Example (1 to 4).

Eighth Column: Non (1 to 8), Non, Non, Yes, Non.

Ninth Column: Non (1 to 8), Non, Yes, Yes, Non.

#### 比較例 1～4

ポリエステルブロック共重合体 A-2、および A-2 にポリ(エチレンオキシド)グリコールモノステアリルエーテル(B-5)あるいはシリコーン樹脂(B-6)あるいは硬質微粉末

#### Comparative Example 1-4

The polyester block copolymer A-2 and the composition obtained by A-2 by carrying out the melting mixing of the talc (B-7) which is poly(ethylene oxide) glycol monostearylether (B-5), a silicone resin (B-6), or a rigid fine powder, by the similar method as Examples 1-8, It evaluated like the above-mentioned Example.

であるタルク (B-7) を実施例 1～8 と同様の方法で熔融混練して得られた組成物を、上記実施例と同様に評価した。

## 【0029】

比較例 1～4 の各評価結果を表 2 に、比較例 2 のスラスト摩擦試験の結果を図 2 に示す。表 2 の結果から、本発明組成物が割合の (I)～(IV) 式で表される化合物の添加により著しく微小時間での摩擦係数の変動、経時変化を低減する効果がみられ、しかも機械的性質のバランスが優れていることが明白である。

実施例 9、比較例 5

ポリエステルブロック共重合体 A-1 および A-1 100 重量部に、実施例 1 で使用した化合物 (B-1) 1 部を実施例 1 と同様の方法で熔融混合し、同様の評価を行なった。結果を表 3 に示す。

## 【0030】

## [0029]

Each evaluation result of Comparative Example 1-4 is shown in Table 2, and the result of the thrust friction test of Comparative Example 2 is shown in Figure 2.

From the result of Table 2 by an addition of the compound by which this invention composition is shown with (I) - (IV) -type of a few ratio The effect which reduces remarkably a fluctuation of the coefficient of friction in a micro time and a variation in time course is seen.

And it is clear that the balance of a mechanical capability is excellent.

Example 9, Comparative Example 5

Compound (B-1) 1 part used to the polyester block copolymer A-1 and A-1, and 100 weight-parts in Example 1 is melt-mixed by the similar method as Example 1.

Similar evaluation was performed.

A result is shown in Table 3.

## [0030]

表 3

	ポリマ (100部)	添加剤	添加量 (部)	スラスト摩擦試験		アイゾット 衝撃強度 -20℃ (kg-cm/cm)	成形品の 層状剥離 有無	成形品の ブルミグ 有無
				摩擦係数 変動	摩擦係数 経時変化			
実施例 9	A-1	B-1	1.0	0.15	0.41	12	無	無
比較例 5	A-1	なし	-	1.14	2.86	10	無	無



Row: Polymer (100 part), Additives, Quantity of addition (part),  
 Thrust Friction Test, Izot Impact Strength at -20 Degree C (kg.cm/cm),  
 Existence of Stratified Peeling in Molded Product,  
 Existence of Blooming.  
 Sub-Title of Thrust Friction Test: Variation in Friction coefficient,  
 Changes in Time elapse in Friction Coefficient.  
 First Column: Example (9), Comparative Example (5).  
 Third Column: B-1, Non.  
 Eighth Column: Non, Non.  
 Ninth Column: Non, Non.

表 3 からポリエステルブロック共重合体 A-2 より硬度の高い A-1 においてもポリ (テトラメチレンオキシド) グリコール (B-1) を配合することによって微小時間での摩擦係数の変動、摩擦係数の経時変化を十分に低減する効果が得られており、ポリエステルブロック共重合体の低融点重合体セグメントのポリ (アルキレンオキシド) グリコールの共重合量によらずポリエステルブロック共重合体の微小時間での摩擦係数の変動、摩擦係数の経時変化が大幅に改良されることが明白である。

From Table 3 Also in A-1 with hardness higher than the polyester block copolymer A-2 The effect which reduces sufficiently a fluctuation of the coefficient of friction in a micro time and the variation in time course of coefficient of friction is obtained by compounding poly (tetramethylene oxide) glycol (B-1).

It is not based on the amount of copolymerization of the poly(alkylene oxide) glycol of the low melting point polymer segment of a polyester block copolymer. It is clear that a fluctuation of the coefficient of friction in the micro time of a polyester block copolymer and the variation in time course of coefficient of friction are improved greatly.

【0031】

[0031]

## 【発明の効果】

本発明はポリエステルブロック共重合体に特定の化合物を溶融混合することで良好な摺動性を得ることができる。特に微小時間での摩擦係数の変動すなわち

## [EFFECT OF THE INVENTION]

This invention can obtain favorable sliding property by melt-mixing a specific compound to a polyester block copolymer.

The variation in time course of coefficient of friction, a fluctuation, that is, stick slip, of the coefficient of friction in a micro time, can be

スティックスリップ、摩擦係数の経時変化を著しく低減でき、さらに良好な成形外観、機械的性質を持つポリエステルエラストマ組成物を得ることができる。

reduced remarkably in particular.

Furthermore a favorable molding appearance and the polyester elastomer composition with a mechanical capability can be obtained.

# 【図面の簡単な説明】

# [BRIEF EXPLANATION OF DRAWINGS]

## 【図 1】

実施例 1 のスラスト摩耗試験における走行距離に対する摩擦係数を示す図である。

## [FIGURE 1]

It is the figure showing the coefficient of friction with respect to the distance in the thrust abrasion test of Example 1.

## 【図 2】

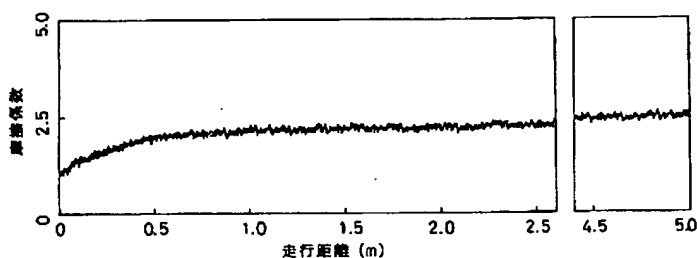
比較例 2 のスラスト摩耗試験における走行距離に対する摩擦係数を示す図である。

## [FIGURE 2]

It is the figure showing the coefficient of friction with respect to the distance in the thrust abrasion test of Comparative Example 2.

## 【図 1】

## [FIGURE 1]

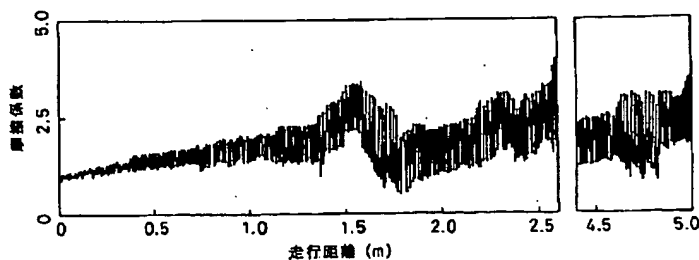


Vertical Axis: Coefficient of Friction.

Horizontal Axis: Travelling Distance (m)

## 【図 2】

## [FIGURE 2]



Vertical Axis: Coefficient of Friction.

Horizontal Axis: Travelling Distance (m)

【手続補正書】

[AMENDMENTS]

【提出日】

平成 5 年 7 月 3 0 日

[Filing date]

Heisei 5 July 30 days

【手続補正 1】

[Amendment 1]

【補正対象書類名】

明細書

[Document for Amendment]

Specification

【補正対象項目名】 請求項 1

[Item to be amended] Claim 1

【補正方法】 変更

[Method of amendment] Alteration

【補正内容】

[Content of amendment]

【請求項 1】

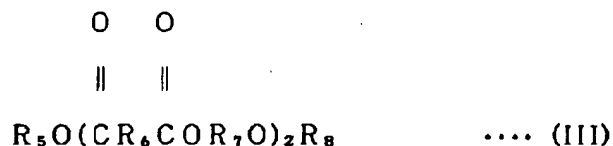
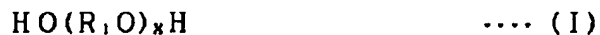
(A) 主として結晶性芳香族ポリエステル単位からなる高融点結晶性重合体セグメント、(B) 主として脂肪族ポリエーテル単位または脂肪族ポリエステル単位からなる低融点重合体セグメント、を主たる構成成分とするポリエステルブロック共重合体 100 重量部に対し、下記一般式 (I)、(II)、(III) で表される化合物および数平均分

[CLAIM 1]

A polyester elastomer composition characterized in that 100 weight part of a polyester block copolymer consisting of (A) a high melting point crystalline polymer segment which mainly consists of a crystalline aromatic polyester unit and (B) a low melting point polymer segment which mainly consists of an aliphatic polyether unit and/or an aliphatic polyester unit, wherein 0.01 to 20 weight part of at least one selected from the following four compounds shown by the following general formula (I), (II) and (III), and a specific non-modified polyolefin (IV) having an average

子量 10,000 以上、500,000 以下の無変性ポリオレフィン (IV) の 4 つの化合物群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物 0.01 ~ 20 重量部を熔融混合してなるポリエステルエラストマ組成物。

molecular weight of 10,000 or more and 500,000 or less is melt-mixed thereto.



(上記 (I) (II) (III) 式において、R<sub>1</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>7</sub> は炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub> は水素またはアルキル基、R<sub>6</sub> は水素、アルキル基または HO-R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub> は水素、アルキル基または R<sub>5</sub>-COOH、x、y、z は 1 ~ 1,000 の整数を示す。)

(At an above (I), (II) and (III) general formula. R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>5</sub>, and R<sub>7</sub> are an alkylene group of 1-6C. R<sub>2</sub> and R<sub>4</sub> are hydrogen or an alkyl group. R<sub>6</sub> is hydrogen, an alkyl group, or HO-R<sub>7</sub>. R<sub>8</sub> is hydrogen, an alkyl group, or R<sub>5</sub>-COOH. x, y, and z show an integer 1 to 1,000.)

#### 【手続補正 2】

#### [Procedural Amendment 2]

【補正対象書類名】  
明細書

[Document for Amendment]  
Specification

【補正対象項目名】 0008 【Item to be amended】 0008

【補正方法】 変更

[Method of amendment] Alteration

【補正内容】

[Content of amendment]

【 0 0 0 8 】

[0008]

## 【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、(A)主として結晶性芳香族ポリエステル単位からなる高融点結晶性重合体セグメント、(B)主として脂肪族ポリエーテル単位または脂肪族ポリエステル単位からなる低融点重合体セグメント、を主たる構成成分とするポリエステルブロック共重合体100重量部に対し、下記一般式(I)、(I I)、(I I I)で表される化合物および数平均分子量10,000以上、500,000以下の無変性ポリオレフィン(I V)の4つの化合物群から選ばれる少なくとも1種の化合物0.01~20重量部を溶融混合してなるポリエステルエラストマ組成物を提供するものである。

## [SOLUTION OF THE INVENTION]

That is, this invention, (A) the high melting point crystalline polymer segment which mainly consists of a crystalline aromatic polyester unit, (B) the low melting point polymer segment which mainly consists of an aliphatic polyether unit or an aliphatic polyester unit, to 100 weight-parts of the polyester block copolymers which make an above a main component, the compound shown with the following general formula (I), (II), and (III) And the number average molecular weight of 10000 or more, 500000 or less non-modified polyolefin (IV) 0.01-20 weight-parts of the compounds of an at least one kind chosen out of an above-mentioned four compound group are melt-mixed. A polyester elastomer composition is provided.

-----

I

## DERWENT TERMS AND CONDITIONS

*Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.*

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

[WWW.DERWENT.CO.UK](http://WWW.DERWENT.CO.UK) (English)

[WWW.DERWENT.CO.JP](http://WWW.DERWENT.CO.JP) (Japanese)

09/869425

X  
no good now